



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE HIGIENE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE HIGIENE E SAÚDE PÚBLICA DO ESTADO

DIRETOR: PROF. G. H. DE PAULA SOUZA

BOLETIM N. 65

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE

DRS. FRANCISCO ANTONIO CARDOSO

^E
ALEXANDRE WANCOLLE

1 9 3 9

IMPrensa OFICIAL DO ESTADO
SÃO PAULO

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE (*)

**DRS. FRANCISCO ANTONIO CARDOSO
e ALEXANDRE WANCOLLE**

Assistentes do Instituto de Higiene de São Paulo

E' inútil encarecer a importância da determinação das constantes físicas do leite como meio auxiliar valioso para o seu controle higiênico no laboratório. Essa determinação se presta sobretudo para verificar a adulteração mais comumente observada que é a adição de água ao leite.

O estudo de certas características físicas do leite, como sejam densidade, ponto de congelação, viscosidade, grau refratométrico, grau polarimétrico, condutibilidade elétrica, etc., já foi feito de modo sistemático por vários autores, conhecendo-se hoje os respectivos limites de variação no leite normal. Quanto à tensão superficial, poucas têm sido as investigações realizadas. No estrangeiro, entre outros, ocuparam-se do assunto Dahlberg e Hening, Monvoisin, Teichert, Mohr e Brockmann, Nuti, Velu e Belle, Belle e Kopaczewski, enquanto que no Brasil não nos consta a existência de nenhum trabalho nesse sentido.

A escassez de estudos existentes, bem como o desejo de contribuir para a elucidação dessa questão ainda pouco conhecida, nos incitou à feitura deste trabalho. Consignamos aqui os nossos agradecimentos aos Profs. Geraldo H. de Paula Souza e Dorival da Fonseca Ribeiro, pelas úteis sugestões com que nos auxiliaram no decorrer de nossas investigações e ao Dr. Pedro Egydio de Oliveira Carvalho, pelo seu valioso auxílio na interpretação estatística dos resultados obtidos.

(*) Comunicação apresentada à Sociedade de Farmácia e Química de São Paulo, em sessão de 9 de novembro de 1937.

Vejamos rapidamente o conceito de tensão superficial e os métodos propostos para a sua determinação.

Na expressão de Taylor, as moléculas, na superfície de um líquido, estão sujeitas à ação de uma força diferencial que as atrai para o seio da massa líquida. Essa tendência à retração é que constitui a tensão superficial. Disso resulta como que a formação de uma membrana tensa e elástica na superfície do líquido. Job define a tensão superficial como a força que se exerce por unidade de comprimento no plano tangente à superfície livre do líquido.

Cêrca de vinte métodos propostos para a determinação da tensão superficial foram revistos por Ferguson que demonstrou a impraticabilidade da maioria deles. De uma forma geral os métodos podem ser classificados em: a) dinâmicos; b) estáticos. Entre os primeiros temos o método do jato oscilatório e entre os segundos o da gota e o da ascensão capilar. Figura ainda entre os métodos estáticos aquele que consiste na medida da força necessária para vencer a adesão de um disco, ou melhor de um anel à superfície de um líquido (Weinberg). Êste foi o princípio utilizado por Lecomte du Noüy no seu aparelho e que adotamos para as nossas determinações, pelas vantagens oferecidas, como sejam: necessidade de pequena quantidade de líquido, rapidez das medidas, limitação do número de causas de erro, precisão satisfatória, verificação fácil das variações da tensão superficial de um mesmo líquido e padronização dos resultados no sistema C. G. S., em dynes por centímetro.

Embora as determinações feitas com o tensiómetro de Lecomte du Noüy sejam passíveis de certas críticas, sobretudo no que concerne a um elevado grau de precisão, críticas formuladas entre outros por Harkins e Jordan, Freud e Freud, não duvidamos em escolher êste aparelho para as nossas determinações, visto tratar-se sobretudo de medidas comparativas.

O aparelho de du Noüy nada mais é do que uma balança de torsão em que não se mede a tensão por meio de pesos, mas pela **torsão de um fio de metal, necessária para vencer a adesão de um film líquido, rompendo-o.**

O aparelho consiste, em linhas gerais, de um tripé provido na sua parte superior de um fio de aço, fino, tenso horizontalmente. Uma das extremidades pode ser fixa por um parafuso ao passo que a outra termina num ponteiro que gira sobre um quadrante graduado. Presa perpendicularmente ao fio, em sua parte central, encontra-se uma pequena alavanca metálica em cuja extremi-

dade deve ser suspenso o anel de platina iridiada. O movimento da alavanca é limitado inferiormente por uma pequena plataforma fixa. Completa o aparelho uma plataforma móvel nos sentidos vertical e horizontal, sobre a qual deve ser colocado o recipiente com o líquido a examinar.

Para a determinação coloca-se o ponteiro em 0. Adapta-se o anel à alavanca e por meio do parafuso que prende a extremidade posterior do fio ajusta-se a sua torsão até que a alavanca quasi toque na pequena plataforma fixa já referida. O espaço entre ambas deve ser o da espessura de uma folha de papel comum. Está assim a balança pronta para o uso. Levanta-se então vagarosamente a plataforma sobre a qual está o recipiente com o líquido até que a superfície do mesmo toque no anel metálico. Fixa-se a plataforma. Vai-se girando o ponteiro lentamente até que o anel se destaque do líquido. Lê-se a posição do ponteiro no quadrante; anota-se o número que, corrigido como veremos a seguir, representará a tensão superficial do líquido em dines por centímetro.

Feita a determinação, procede-se à estandardização da seguinte maneira: retira-se o recipiente com o líquido, seca-se o anel na chama e coloca-se sobre ele um pequeno pedaço de papel limpo. Sobre este são colocados pesos até que a alavanca volte à sua posição inicial, isto é, quasi em contacto com a pequena plataforma fixa. A soma dos pesos mais o peso do papel, que representa exatamente em gramas a força que fôra necessária para destacar o anel da superfície, dá-nos uma medida da tensão superficial. Para exprimir em dines devemos multiplicar por 980,6 e dividir pelo comprimento da circunferência do anel (que é no caso de 4 cms.) para exprimir a força em dines por cm. Devemos ainda dividir por 2, porque são dois os films que atuam sobre o anel, um internamente e outro externamente. Teremos assim aplicado a seguinte fórmula:

$$S = \frac{M \text{ g}}{2 \text{ L}}$$

S = tensão superficial em dines

M = soma dos pesos mais o peso do papel

g = 980,6

L = circunferência do anel em cms.

Vamos dar como exemplo a estandardização que fizemos da nossa balança com água destilada, à temperatura de 20°.

| | |
|---|------------|
| Leitura do quadrante: 80 | |
| Peso do papel | 0,0175 gr. |
| Peso necessário para abaixar a alavanca | 0,615 gr. |
| <hr/> | |
| Peso total | 0,6325 gr. |
| $0,6325 \times 980,6 : 8 = 77,53$ | |

Verdadeiramente portanto, a leitura de 80 corresponde a 77,53 dines por cm.

Logo uma divisão do quadrante corresponde a $\frac{77,53}{80} = 0,969$

dines. Assim sendo, cada leitura do quadrante multiplicada por 0,969 (fator de correção da nossa balança) dará a tensão superficial em dines por centímetro de qualquer líquido examinado.

Devemos mencionar finalmente certos cuidados técnicos a serem observados para diminuir as causas de erro. Assim, o anel metálico deve ser lavado em solução sulfo-crômica, em seguida em água destilada e levado à temperatura do vermelho, antes de cada determinação. O vasilhame utilizado deverá também ser lavado com a solução supra, de preferência quente.

Em nosso trabalho procurámos determinar a tensão superficial do leite de vaca, estudando a seguir a influência de vários fatores físicos e químicos sobre essa mesma tensão. Acessoriamente determinamos também a tensão superficial do leite de cabra e do humano.

As amostras para as determinações foram colhidas de animais reconhecidamente sadios, imediatamente transportadas ao laboratório e aí examinadas dentro do prazo máximo de uma hora a contar da ordenha, feita aliás, sob vigilância pessoal.

Procederam-se às determinações com o leite à temperatura de 20°C, mais ou menos meio grau.

A seguir, os protocolos das experiências. Os valores representam sempre a tensão superficial em dines por cm.

1. TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE CRÚ

Foram examinadas 100 amostras de leite de vaca

| Amostra | Valores | Amostra | Valores |
|---------|---------|---------|---------|
| 1 | 52,8 | 32 | 50,4 |
| 2 | 50,4 | 33 | 50,4 |
| 3 | 51,4 | 34 | 51,8 |
| 4 | 53,3 | 35 | 51,4 |
| 5 | 51,4 | 36 | 51,4 |
| 6 | 52,3 | 37 | 50,9 |
| 7 | 50,9 | 38 | 51,4 |
| 8 | 50,4 | 39 | 51,4 |
| 9 | 51,4 | 40 | 50,9 |
| 10 | 51,4 | 41 | 53,3 |
| 11 | 51,4 | 42 | 51,8 |
| 12 | 51,8 | 43 | 51,4 |
| 13 | 51,8 | 44 | 52,3 |
| 14 | 51,8 | 45 | 51,4 |
| 15 | 51,8 | 46 | 53,3 |
| 16 | 51,8 | 47 | 50,4 |
| 17 | 52,3 | 48 | 51,4 |
| 18 | 52,3 | 49 | 51,4 |
| 19 | 52,3 | 50 | 51,4 |
| 20 | 51,8 | 51 | 52,3 |
| 21 | 50,9 | 52 | 51,4 |
| 22 | 52,3 | 53 | 51,8 |
| 23 | 52,8 | 54 | 51,4 |
| 24 | 51,8 | 55 | 52,3 |
| 25 | 52,8 | 56 | 52,8 |
| 26 | 51,4 | 57 | 52,3 |
| 27 | 52,3 | 58 | 52,3 |
| 28 | 52,8 | 59 | 50,4 |
| 29 | 51,8 | 60 | 50,9 |
| 30 | 51,8 | 61 | 51,4 |
| 31 | 50,9 | 62 | 50,4 |

| Amostra | Valores | Amostra | Valores |
|---------|---------|---------|---------|
| 63 | 51,4 | 82 | 51,4 |
| 64 | 51,8 | 83 | 50,4 |
| 65 | 52,3 | 84 | 51,8 |
| 66 | 51,8 | 85 | 49,4 |
| 67 | 52,3 | 86 | 50,4 |
| 68 | 52,8 | 87 | 50,9 |
| 69 | 52,3 | 88 | 50,9 |
| 70 | 51,4 | 89 | 50,9 |
| 71 | 50,9 | 90 | 50,9 |
| 72 | 50,9 | 91 | 51,4 |
| 73 | 49,9 | 92 | 51,4 |
| 74 | 50,9 | 93 | 51,8 |
| 75 | 51,8 | 94 | 51,4 |
| 76 | 51,8 | 95 | 50,9 |
| 77 | 53,3 | 96 | 50,4 |
| 78 | 51,8 | 97 | 51,8 |
| 79 | 52,3 | 98 | 50,4 |
| 80 | 50,9 | 99 | 49,9 |
| 81 | 50,4 | 100 | 50,9 |

Gráfico da distribuição

O estudo da distribuição dos cem casos considerados revela as características seguintes:

Média: $51,525 \pm 0,08$ (erro padrão).

Moda: 51,4.

Desvio padrão: 0,803.

Coefficiente de variação: 1,6 %.

Coefficiente de assimetria, baseado no momento terceiro: 0,058.

Estes resultados indicam que a variabilidade da tensão superficial do leite cru é mínima e que a curva ideal é quasi idêntica à curva normal dos erros, havendo apenas uma ligeiríssima assimetria para a direita. Esta afirmativa é também corroborada pela comparação da distribuição dos desvios, em relação à média, em função de σ , isto é, do desvio padrão com os da curva normal a saber:

Nossa distribuição Curva normal

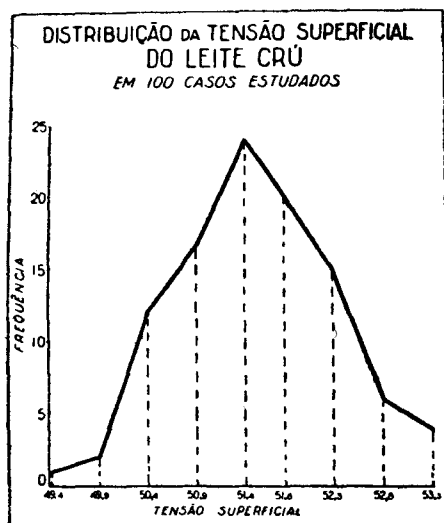
| | | |
|--|------|--------|
| Desvios compreendidos entre 0 e 1.... | 75% | 68,26% |
| ” ” ” 0 e 2.... | 93% | 95,54% |
| ” ” ” 0 e 3.... | 100% | 99,77% |

A variabilidade mínima do fenômeno permite-nos adiantar que a tensão superficial média previsível em outras amostras deve estar compreendida entre 51,285 e 51,765.

A distribuição a que nos referimos foi a seguinte:

| Valores da tensão superficial | Frequência |
|--------------------------------------|-------------------|
|--------------------------------------|-------------------|

| | |
|-------|-----|
| 49,4 | 1 |
| 49,9 | 2 |
| 50,4 | 12 |
| 50,9 | 16 |
| 51,4 | 24 |
| 51,8 | 20 |
| 52,3 | 15 |
| 52,8 | 6 |
| 53,3 | 4 |
| <hr/> | |
| | 100 |



A média que obtivemos foi de 51,525, variando os resultados entre 49,4 e 53,3. Estes resultados divergem dos obtidos por outros autores como se infere da tabela abaixo:

| TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE CRÚ | | | | |
|---------------------------------|----------------|---------------|--------|----------------|
| SEGUNDO VARIOS AUTORES | | | | |
| AUTOR | Nº DE AMOSTRAS | VALORES DYNES | | APARELHO USADO |
| | | EXTREMOS | MÉDIO | |
| Kobler | — | 50,60 - 57,27 | — | — |
| Nuti | — | — — | 52,6 | du Nouy |
| Velu e Belle | 75 | 46,6 - 55,3 | — | " » |
| Belle | 70 | 48,8 - 55,3 | 50,4 | " » |
| Kopaczewski | 37 | 51,7 - 55,0 | 52,8 | Tonometro |
| AA. | 100 | 49,4 - 53,3 | 51,525 | du Nouy |

2. AÇÃO DA EBULIÇÃO SOBRE A TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE

Fizemos essa verificação em 20 amostras. Determinámos a tensão de cada amostra antes e depois da ebulição, sempre à temperatura de 20°C.

| Amostra | Antes da ebulição | Depois da ebulição |
|---------|-------------------|--------------------|
| 1 | 52,8 | 49,9 |
| 2 | 50,4 | 49,9 |
| 3 | 51,4 | 49,9 |
| 4 | 53,3 | 49,4 |
| 5 | 51,4 | 50,9 |
| 6 | 52,3 | 50,4 |
| 7 | 50,9 | 49,9 |
| 8 | 50,4 | 50,4 |
| 9 | 51,4 | 51,4 |
| 10 | 51,4 | 51,4 |
| 11 | 51,4 | 50,4 |

| Amostra | Antes da ebulição | Depois da ebulição |
|---------|-------------------|--------------------|
| 12 | 51,8 | 50,9 |
| 13 | 51,8 | 49,9 |
| 14 | 51,8 | 50,9 |
| 15 | 51,8 | 51,8 |
| 16 | 51,8 | 51,8 |
| 17 | 52,3 | 50,4 |
| 18 | 52,3 | 50,4 |
| 19 | 52,3 | 52,3 |
| 20 | 51,8 | 51,4 |

Nota-se à primeira vista, que, de modo geral, o leite fervido possui tensão superficial mais baixa que a do leite cru, sendo que, das 20 amostras analisadas, 14 apresentaram uma diminuição pela ebulição, permanecendo inalteradas as 6 restantes.

A média foi:

51,74 \pm 0,157 antes da ebulição.

50,685 \pm 0,172 depois da ebulição.

Devido ao pequeno grau de diferença existente nos resultados, a verificação da diminuição da tensão superficial pode ter apenas finalidade especulativa.

Mohr e Brockmann acham que praticamente a ebulição **não** tem ação sobre a tensão superficial do leite.

Nós verificámos também que mesmo a ebulição **prolongada**, (10, 20, 30 minutos) não altera sensivelmente a tensão superficial do leite.

3. AÇÃO DA PASTEURIZAÇÃO SOBRE A TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE

Foram estudadas neste sentido 20 amostras. Determinou-se a tensão superficial antes e depois da pasteurização que era feita no laboratório a 63°C por 20 minutos.

| Amostra | Antes da pasteurização | Após a pasteurização |
|---------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 52,3 | 53,3 |
| 2 | 51,4 | 53,3 |
| 3 | 51,8 | 53,3 |
| 4 | 51,4 | 52,3 |
| 5 | 52,3 | 53,3 |
| 6 | 52,8 | 53,3 |
| 7 | 52,3 | 54,3 |
| 8 | 52,3 | 52,3 |
| 9 | 50,4 | 52,3 |
| 10 | 50,9 | 54,3 |
| 11 | 51,4 | 52,3 |
| 12 | 50,4 | 53,3 |
| 13 | 51,4 | 54,3 |
| 14 | 51,8 | 53,8 |
| 15 | 52,3 | 54,3 |
| 16 | 51,8 | 53,8 |
| 17 | 52,3 | 54,3 |
| 18 | 52,8 | 53,8 |
| 19 | 52,3 | 54,3 |
| 20 | 51,4 | 53,3 |

Em primeiro lugar nota-se que, das 20 amostras analisadas houve aumento da tensão superficial em 19; apenas uma não sofreu alteração.

As médias foram:

51,79 \pm 0,152 antes da pasteurização.

53,457 \pm 0,159 depois da pasteurização.

Estes resultados permitem concluir por uma elevação da tensão superficial por efeito da pasteurização, elevação esta que só pode ter um interesse especulativo e não diagnóstico, pela sua própria pequenez.

A observação dos resultados dos leites pasteurizados feita em conjunto com a dos leites sem pasteurização, nos mostra que diante de um leite apresentando uma tensão superficial relativamente muito elevada (como 53,8 ou 54,3) poder-se-ia suspeitar da pasteurização, embora em hipótese alguma se pudesse afirmar com segurança.

Dahlberg e Hening verificaram também o aumento da tensão superficial em consequência da pasteurização. Mohr e Brockmann acham que a pasteurização é praticamente sem ação sobre essa constante.

4. AGITAÇÃO E TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE

Foram examinadas 20 amostras cuja tensão superficial era determinada antes e depois de uma agitação manual violenta, por 5 minutos, até a formação de abundante espuma.

| Amostra | Antes da agitação | Após a agitação |
|---------|-------------------|-----------------|
| 1 | 50,4 | 48,4 |
| 2 | 51,4 | 48,9 |
| 3 | 50,4 | 49,9 |
| 4 | 51,8 | 48,0 |
| 5 | 49,4 | 47,5 |
| 6 | 50,4 | 47,5 |
| 7 | 50,9 | 47,5 |
| 8 | 50,9 | 47,5 |
| 9 | 50,9 | 46,5 |
| 10 | 50,9 | 48,4 |
| 11 | 51,4 | 50,4 |
| 12 | 51,4 | 48,9 |
| 13 | 51,8 | 48,4 |
| 14 | 51,8 | 48,4 |
| 15 | 51,4 | 48,9 |
| 16 | 50,9 | 49,9 |
| 17 | 50,4 | 49,4 |
| 18 | 51,8 | 49,4 |
| 19 | 50,4 | 49,4 |
| 20 | 49,9 | 49,4 |

Nas vinte amostras houve diminuição da tensão superficial após agitação.

As médias foram:

50,93 \pm 0,148 antes da agitação.

48,63 \pm 0,122 após a agitação.

Embora essa diminuição não seja tão acentuada que se preste a fim diagnóstico, devemos salientar o fato de ter sido a mesma observada em todas as amostras.

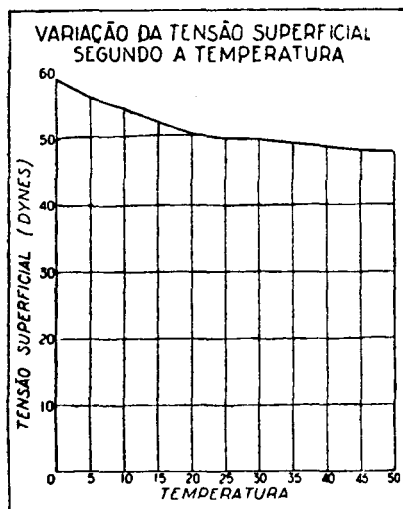
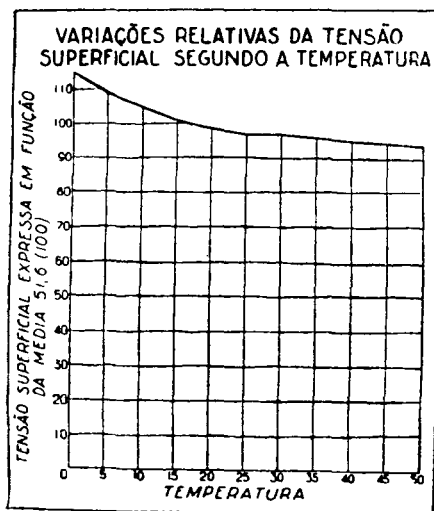
Nossos resultados estão em desacôrdo com os de Kopaczewski que observou um aumento da tensão superficial em consequência da agitação.

5. TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE E TEMPERATURA

Estudámos em numerosas amostras o efeito da variação da temperatura sôbre a tensão superficial do leite. Efetuámos as determinações em cada amostra, entre 0°C e 50°C, com intervalos de 5°C. Damos em seguida os resultados obtidos em duas de nossas experiências.

| Temperatura °C | Amostra 1 | Amostra 2 |
|----------------|-----------|-----------|
| 0° | 59,1 | 56,2 |
| 5° | 56,2 | 54,3 |
| 10° | 54,3 | 53,3 |
| 15° | 52,3 | 52,8 |
| 20° | 50,9 | 51,8 |
| 25° | 49,9 | 51,4 |
| 30° | 49,9 | 49,9 |
| 35° | 49,4 | 48,9 |
| 40° | 48,9 | 48,4 |
| 45° | 48,4 | 47,5 |
| 50° | 48,0 | 46,5 |

Nos gráficos que se seguem, relativos à amostra n. 1, achase representada a variação da tensão superficial por efeito da modificação da temperatura. Vemos claramente que a tensão superficial baixa com o aumento da temperatura, fenômeno também verificado por Nuti.



E' sabido que para todos os líquidos a tensão superficial diminui quando a temperatura se eleva, fenômeno aliás, que para os líquidos puros pode ser expresso matematicamente. Entretanto, merecia o fato ser verificado em relação ao leite, visto ser êste de composição complexa e variável.

E' de estranhar que Teichert e mais tarde Belle refiram resultados contrários, qual seja a diminuição da tensão superficial em consequência do abaixamento da temperatura.

Averiguámos também a influência que têm sobre a tensão superficial do leite temperaturas diversas, de 30°C a 100°C, mantidas por 5 minutos.

Ação de temperaturas diversas sobre a tensão superficial do leite

| | |
|------------------|------|
| Leite cru | 50,4 |
| 5 minutos a 30°C | 49,9 |
| " " a 40°C | 51,4 |
| " " a 50°C | 51,8 |
| " " a 60°C | 53,3 |
| " " a 70°C | 51,4 |
| " " a 80°C | 50,9 |
| " " a 90°C | 50,9 |
| " " a 100°C | 50,9 |

6. TENSÃO SUPERFICIAL E DILUIÇÃO

Era de interêsse averiguar se a diluição do leite com água não acarretava qualquer modificação sensível na sua tensão superficial. E' sabido que essa diluição — a mais frequente das fraudes — pode ser identificada pela densimetria, crioscopia, e, sobretudo, pela refratometria. Em relação à tensão superficial, entretanto, nossas observações vieram confirmar o que Kopaczewski já havia verificado, isto é, que a adição de água ao leite pouco influe sôbre sua tensão superficial, não permitindo portanto se avaliar do seu grau de diluição.

Fizemos a determinação com diluições progressivas, como segue:

| Leite | Água | Densidade | Tensão superficial |
|------------|-----------|-----------|--------------------|
| Leite puro | | 1.030 | 50,1 |
| 9 volumes | 1 volume | 1.027 | 50,4 |
| 8 " | 2 volumes | 1.024 | 49,4 |
| 7 " | 3 " | 1.021 | 49,4 |
| 6 " | 4 " | 1.018 | 49,4 |
| 5 " | 5 " | 1.015 | 49,4 |
| 4 " | 6 " | 1.012 | 49,4 |
| 3 " | 7 " | 1.009 | 48,9 |
| 2 " | 8 " | 1.006 | 49,4 |
| 1 volume | 9 " | 1.003 | 48,9 |

Essa independência entre a tensão superficial e a densidade seria de estranhar se não se levasse em conta o fato de ser o leite um líquido formado pelo conjunto de substâncias heterogêneas, provavelmente responsáveis pela fixidez de sua tensão superficial.

7. DESNATAMENTO E TENSÃO SUPERFICIAL

Fizemos a determinação em várias amostras antes e depois do desnatamento obtido por centrifugação, concluindo de possas experiências que a retirada da gordura do leite não altera sensivelmente a tensão superficial. À mesma conclusão chegaram também Teichert, Kopaczewski, ao passo que Dahlberg e Henning afirmam que a tensão superficial do leite decresce com o aumento do seu conteúdo em gordura.

8. AÇÃO DE CONSERVADORES E ADULTERANTES SÔBRE A TENSÃO SUPERFICIAL

Realizámos várias experiências no sentido de determinar a influência da adição de adulterantes e conservadores sôbre a tensão superficial do leite, não sendo notada em nenhuma das modificações sensível, o que afasta a possibilidade da utilização do método como meio diagnóstico dessas fraudes.

Pesquisamos a ação do formol, ácido salicílico, ácido bórico, bicarbonato de sódio e amido, em várias concentrações, superiores mesmo às que são habitualmente usadas pelos fraudadores, não tendo registado variação apreciável.

Mohr e Brockmann também verificaram em relação ao formol, que este conservador praticamente não tem ação sôbre a tensão superficial do leite.

9. AÇÃO DO ENVELHECIMENTO SÔBRE A TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE

As amostras cuja tensão superficial fôra determinada previamente eram conservadas na geladeira a uma temperatura ao redor de 5°C. Diariamente, pelo prazo de dez dias, determinava-se a tensão superficial de cada uma. Os resultados estão incluídos na tabela que segue:

| Amostra | Início | D I A S | | | | | | | | | |
|---------|--------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 | 53,3 | 49,9 | 50,4 | 48,9 | 49,4 | 49,4 | 49,4 | 49,9 | 49,9 | 50,9 | 50,9 |
| 2 | 51,8 | 50,4 | 50,9 | 49,4 | 49,9 | 49,9 | 50,4 | 50,4 | 49,9 | 50,4 | 50,9 |
| 3 | 51,8 | 49,4 | 49,4 | 49,4 | 49,4 | 48,9 | 49,4 | 50,4 | 48,9 | 49,9 | 50,4 |
| 4 | 51,8 | 50,4 | 51,4 | 49,4 | 49,9 | 49,9 | 50,4 | 50,9 | 50,4 | 51,8 | 50,9 |
| 5 | 52,3 | 49,4 | 49,4 | 49,4 | 49,9 | 49,9 | 50,4 | 50,4 | 49,9 | 50,4 | 50,9 |

Observa-se de um modo geral um decréscimo da tensão superficial com o envelhecimento, embora sem regularidade. Registamos o fato sem entrar na essência do fenômeno. De um modo geral os nossos resultados concordam com os de Dahlberg e Hening. Mohr e Brockmann acham que o envelhecimento praticamente não tem ação sôbre essa constante física do leite.

10. TENSÃO SUPERFICIAL E COAGULAÇÃO DO LEITE

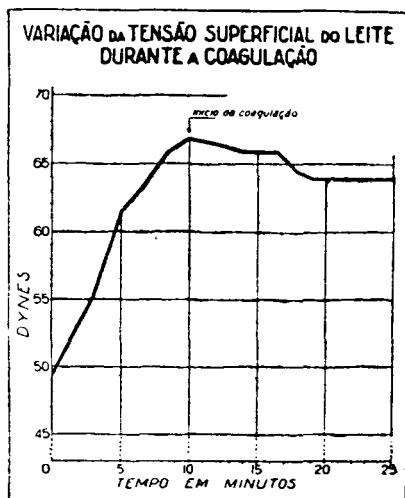
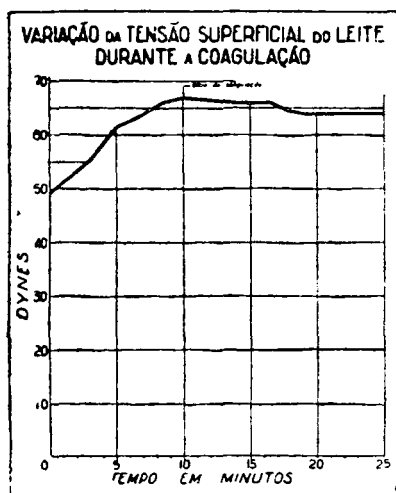
Estudámos a variação que sofre a tensão superficial do leite durante a sua coagulação obtida por intermédio do lab-fermento. As experiências foram feitas à temperatura ambiente, sendo as determinações separadas pelo menor intervalo de tempo possível, acompanhando assim o fenómeno em todas as suas fases até a coagulação completa. A seguir, o protocolo de algumas experiências e a representação gráfica de uma delas.

| Experiência 1 | | Experiência 4 | |
|----------------|-------------|----------------|-------------|
| Tempo em mins. | Tensão sup. | Tempo em mins. | Tensão sup. |
| 0 | 50,4 | 0 | 49,4 |
| 3 | 62,0 | 3 | 55,2 |
| 5 | 63,0 | 5 | 61,5 |
| 6 | 61,5 | 6 1/2 | 63,2 |
| 8 | 61,5 | 8 1/2 | 65,9 |
| 9 | 61,5 | 10 | 66,8 |
| 11 | 61,5 | 12 | 66,4 |
| 12 | 61,5 | 14 | 65,9 |
| | | 16 1/2 | 65,9 |
| | | 18 | 64,4 |
| | | 19 | 63,9 |
| | | 22 | 63,9 |
| | | 25 | 63,9 |

| Experiência 6 | | Experiência 10 | |
|----------------|-------------|----------------|-------------|
| Tempo em mins. | Tensão sup. | Tempo em mins. | Tensão sup. |
| 0 | 51,3 | 0 | 49,4 |
| 1 | 57,2 | 1 | 49,4 |
| 3 | 63,5 | 2 | 50,4 |
| 4 | 63,5 | 3 | 52,3 |
| 7 | 62,5 | 4 | 53,3 |
| 9 | 61,5 | 5 1/2 | 53,8 |
| 11 | 61,5 | 7 | 54,3 |
| 13 | 61,1 | 8 | 55,7 |
| | | 9 1/2 | 57,3 |
| | | 11 | 58,7 |

Experiência 10 — (Cont.)

| Tempo em mins | Tensão sup. |
|---------------|-------------|
| 13 | 61,7 |
| 14 | 62,7 |
| 15 1/2 | 63,7 |
| 17 | 65,3 |
| 18 | 64,7 |
| 20 1/2 | 64,3 |
| 23 | 63,5 |
| 26 | 61,5 |
| 28 | 63,5 |
| 29 | 63,5 |



Analisando a curva acima, representativa da experiência 4 vemos que, logo após a adição do lab-fermento, a tensão superficial do leite sobe progressivamente, de 49,4 a 66,8. Este ponto, que é o vértice da curva coincide com o início da coagulação; à medida que esta se completa, o que se dá rapidamente, a tensão superficial baixa ligeiramente, estacionando por fim, no valor de 63,9. Embora as curvas das várias experiências não sejam superponíveis, o fenômeno em todas elas decorreu de modo semelhante, verificando-se após a adição do lab-fermento, uma ascen-

são da tensão superficial até o início da coagulação, que corresponde ao valor máximo, decrescendo em seguida, ligeiramente, até estacionar sempre num valor bastante superior ao inicial.

Nuti também estudou a variação da tensão superficial durante a coagulação, sendo seus resultados, de um modo geral, concordes aos nossos. Os pontos de divergência são os seguintes: a) não observamos a fase de estacionamento inicial referida por êsse autor; b) segundo o autor citado o início da coagulação corresponderia ao momento em que a curva principia a sua ascensão: achámos entretanto que a coagulação principia quando a curva atinge o seu valor máximo. O tempo de coagulação foi mais ou menos o mesmo, tanto em nossas experiências como nas dêsse autor.

TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE DE CABRA

Determinámos a tensão superficial do leite de cabra em 10 amostras, nas mesmas condições de experiência que para o leite de vaca. Os valores obtidos constam da tabela abaixo:

| Amostra | Tensão superficial |
|----------|--------------------|
| 1 | 48,9 |
| 2 | 49,9 |
| 3 | 48,9 |
| 4 | 49,9 |
| 5 | 49,9 |
| 6 | 50,4 |
| 7 | 49,4 |
| 8 | 49,4 |
| 9 | 49,9 |
| 10 | 49,9 |

TENSÃO SUPERFICIAL DO LEITE HUMANO

Tivemos oportunidade de fazer algumas determinações da tensão superficial do leite humano nas mesmas condições de experiência, encontrando resultados compreendidos entre 50,4 e 51,4.

C O N C L U S Õ E S

1) — A tensão superficial do leite cru, de vaca, varia entre os limites de 49,4 e 53,3 dines (balança de torsão de L. du Noüy). O valor médio é de 51,525.

2) — A ebulição provoca, de modo geral, ligeira diminuição na tensão superficial do leite.

3) — A pasteurização baixa, aumenta levemente a tensão superficial do leite.

4) — A agitação promove uma diminuição da tensão superficial do leite.

5) — As variações provocadas pela ebulição, pasteurização e agitação, pela sua própria pequenez não se prestam a fins diagnósticos, tendo apenas interesse especulativo.

6) — A tensão superficial do leite decresce com o aumento da temperatura.

7) — A adição de água ao leite não altera de modo evidente sua tensão superficial.

8) — O desnatamento não modifica de maneira sensível a tensão superficial do leite.

9) — A adição de formol, ácido salicílico, ácido bórico, bicarbonato de sódio e amido ao leite, praticamente não exerce ação sobre sua tensão superficial.

10) — O envelhecimento acarreta uma queda da tensão superficial do leite.

11) — Durante o fenômeno da coagulação pelo lab-fermento, a tensão superficial do leite se eleva até atingir um máximo que coincide com o início da coagulação, decrescendo a seguir até um valor estacionário, sempre superior ao inicial.

12) — A determinação da tensão superficial do leite, em face dos nossos resultados, não se presta, como meio auxiliar de laboratório, para o seu controle higiênico.

CONCLUSIONS

1 — The surface tension of raw cow's milk varies between 49,4 and 53,3 dynes (L. du Nouy's surface tension apparatus). The average is 51,525.

2 — Boiling causes generally a slight decrease in the surface tension of milk.

- 3 — Slow pasteurization increases slightly the surface tension of milk.
- 4 — Shaking brings about a decrease of the surface tension of milk.
- 5 — The variations caused by boiling, pasteurization and shaking, are too small to be of use in diagnosis; they are only of academic interest.
- 6 — The surface tension of milk decreases with an increase in temperature.
- 7 — The addition of water to the milk does not sensibly affects its surface tension.
- 8 — The removal of cream does not affect it to any appreciable extent.
- 9 — The addition of formol, salicylic acid, boric acid, sodium bicarbonate, and starch to the milk, does not practically exert any influence on its surface tension.
- 10 — Aging brings about a fall of surface tension in milk.
- 11 — The process of coagulation by means of lab-ferment causes a rise of the surface tension of milk up to a maximum which coincides with the beginning of coagulation, it decreases afterwards, up to a certain stable point, which is always greater than initial tension.
- 12 — The results obtained would seem to indicate that the surface tension of milk cannot be used for laboratory purposes for the sanitary control of milk.

B I B L I O G R A F I A

- BELLE, G. — “La tension superficielle du lait de vache”. Le lait — 16,13 (1936).
- DAHLBERG, A. C. e HENING, J. C. — “Viscosity, surface tension and whipping properties of milk and cream”. New York Agr. Expt. Sta., Tech. Bull. — 113,42 (1924) — Revisto em C. A. 20, 786 (1926).
- DAVIES, EARL, C. H. — Fundamentals of Physical-Chemistry. (1932).
- DU NOUY, P. LECOMTE — “A new apparatus for measuring surface tension”. Bulletin n. 82, August 1, 1919. Central Scientific Company.

- DU NOUY, P. LECOMTE — Surface equilibria of biological and organic colloids. (1926).
- EGGERT, JOHN — Tratado de Química-Física — Trad. espanhola da 2.a edição alemã (1930).
- ERNST, WILLIAM — Milk hygiene — Trad. inglesa da edição alemã (1915).
- FERGUSON, A. — Science Progress — vol. IX, 428 (1914-15).
- FINDLAY, ALEXANDER — Practical Physical-Chemistry — 4.a edição (1929).
- FREUD, B. B. e FREUD, H. Z. — “A theory of the ring method for the determination of surface tension”. J. Am. Chem. Soc. 52,1772 (1930).
- HARKINS, WILLIAM, D. e JORDAN, HUBERT, F. — “A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring”. J. Am. Chem. Soc. 52,1751 (1930).
- HAWK, PHILIP, B. e BERGEIM, OLAF. — Practical Physiological Chemistry — 9.a edição (1927).
- INTERNATIONAL CRITICAL TABLES — vol. IV (1928).
- JOB, P. — Les méthodes physiques appliqués à la Chimie (1926).
- KOBLER — Thèse-Zurich (1908).
- KOPACZEWSKI, W. — “La tension superficielle du lait”. Le lait — 16,356 (1936).
- LEMOINE et BLANC — Traité de Physique — vol. I (1933).
- MATHEWS, ALBERT, — P. Physiological Chemistry — 4.a edição (1928).
- MICHAELIS, LEONOR. — Manuel de Techniques de Physico-Chemie — Trad. da 2.a edição alemã (1925).
- MOHR, W. e BROCKMANN, C. — “Surface tension of milk”. Milchwirtschaft Forsch. 10,72 (1930). Revisto em C. A. 25,4630 (1931).
- MONVOISIN, A. — Le lait et les produits dérivés — Paris, (1925).
- NUTI, C. — “Osservazioni sulla tensione superficiale del latte”. Ann. Chim. Applicata. 24,480 (1934).
- OSTWALD, W., LUTHER, R. e DRUCKER, K. — Physiko-Chemische Messungen — 3.a edição (1920).

- RACE, JOSEPH. — The examination of milk for public health purposes (1918).
- TAYLOR, HUGH, S. — A treatise on Physical-Chemistry — vol. I e II (1924).
- TEICHERT. — “La tension superficielle du lait”. *Milchwirtschaft Zentralblatt*, juin 1926 — An. en Chimie et Industrie, juin 1927, pg. 1006 — Revisto em *Le Lait*, tome X n. 98,931 (1930).
- VELU, H. e BELLE, G. — “Surface tension of cow milk”. *Compt. rend. soc. biol.* 119,678 (1935) — Revisto em *C. A.* 29,6316 (1935).
-